

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C11D 3/00

C11D 1/835



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800315.8

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177918C

[22] 申请日 1999.2.17 [21] 申请号 99800315.8

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 19 [33] US [31] 09/026,194

[32] 1998. 4. 30 [33] US [31] 09/070,453

[32] 1999. 1. 27 [33] US [31] 09/237,528

[86] 国际申请 PCT/US1999/003378 1999.2.17

[87] 国际公布 WO1999/042547 英 1999.8.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.17

[71] 专利权人 科尔加特·帕尔莫利弗公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 J·J·T·比斯卡德

S·J·赫纳德斯 A·雅克

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 用于漂洗过程的含有单硬脂酸甘油
酯辅助软化剂的织物软化剂组合物

[57] 摘要

用于漂洗过程的织物软化剂，其是稳定的和可
倾倒的，其中含有，季铵二酯织物软化剂如 N-甲
基-N，N，N-三乙醇胺二牛油酯季铵盐，以及共
用的单硬脂酸甘油酯，以及作为乳化剂的脂肪醇乙
氧基化非离子表面活性剂，该乳化剂的 HLB 值高于
7.5。

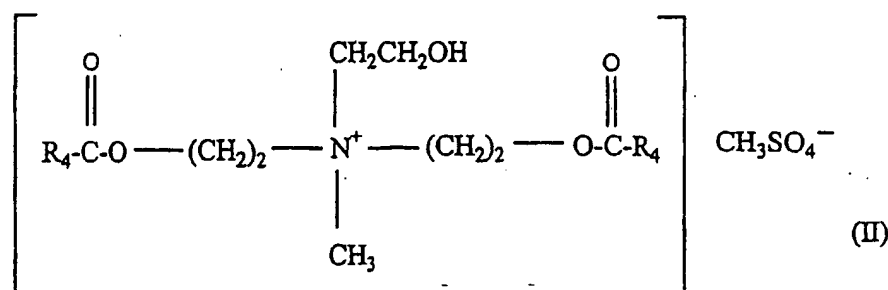
ISSN 1008-4274

权利要求书

(修改)

1. 一种稳定的、可倾倒的、水可分散的液体织物软化剂组合物，其中含有：

(a) 约 1% (重量) - 约 25% (重量) 的织物软化组分 (A) 和 (B) 的混合物，其中 (A) 是式 (II) 所示的可生物降解的脂肪酯季铵盐化合物：



其中 R_4 彼此独立地为含 8-22 个碳原子的脂族烃基，

(B) 是单硬脂酸甘油酯；

(b) 有效量的乳化剂，其中含有亲水亲油平衡 (HLB) 值约大于 8.25 的脂肪醇乙氧基化非离子表面活性剂，该亲水亲油平衡值是经 Davies Group Number 法测定出的；以及

(c) 含水溶剂。

2. 权利要求 1 的织物软化剂组合物，其中二酯季铵盐化合物是 N-甲基-N,N,N-三乙醇胺二牛油酯季铵甲硫酸酯。

3. 权利要求 1 的织物软化剂组合物，其中所述的乳化剂是每 mol C_{13} - C_{15} 脂肪醇与 20mol 乙氧化物形成的 C_{13} - C_{16} 脂肪醇乙氧基化物。

4. 权利要求 1 的织物软化剂组合物，其中组合物中组分 (A) 的用量约为 1-20% (重量)，组分 (B) 的用量约为 0.1-8% (重量)。

5. 一种令织物柔软的方法，其中包括将织物与有效量的权利要求 1 所述的织物软化剂组合物相接触。

6. 权利要求 5 的方法，其中是在自动洗衣机的漂洗过程中将组合物

与织物接触。

7. 权利要求 5 的方法，其中是在手洗或漂洗过程中将组合物与织物接触。

说明书

用于漂洗过程的含有单硬脂酸甘油酯辅助软化剂的 织物软化剂组合物

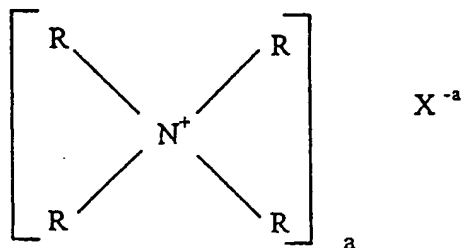
发明领域

本发明涉及用于自动洗衣机漂洗过程及用于手洗的液体织物软化剂组合物。本发明尤其涉及含水织物软化剂组合物，它能改善织物的柔软性，同时还能改善产品的稳定性，稳定性由以下特性来表征：产品在较大的温度变化范围内具有均匀粘度，并且能避免出现相分离。

含有季铵盐的组合物常用于在洗涤漂洗操作中提供织物软化作用。已授权了许多这类化合物和组合物的专利。

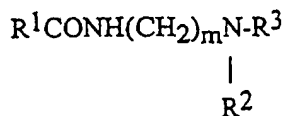
最近，出于对季铵化合物软化剂的环保安全性(例如可生物降解性)的考虑，出现了许多部分或全部替代常规“季铵”(“quat”)织物软化剂的提议，其中例如采用了二甲基二硬脂基(或二牛油基)氯化铵。

例如，美国专利 5133885(L. Contor 等人，相应于欧洲专利 0423894，也转让给本发明的受让人 Colgate-Palmolive 公司)中述及的织物软化剂组合物是如下式所示的脂肪酸酯季铵盐的含水分散体：



其中一个或两个 R 基团是含 12-30 个碳原子的脂族酯残基，剩余的 R 基团是低级脂族、芳族基团或羟烷基，X⁻ 是阴离子，并且“a”是阴离子的离子化合价，组合物中还含有下式所示的脂肪酰氨基胺

软化剂:



其中 R^1 是 $\text{C}_{12}-\text{C}_{30}$ 烷基或链烯基, R^2 是 R^1 , $\text{R}^1\text{CONH}(\text{CH}_2)_m$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; R^3 是氢、甲基, 或 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H}$, m 是 1-5 的数, p 是 1-5 的数, 酯季铵盐与酰氨基胺的重量比为 10:1-1:10.

美国专利 4844823 (Jacques 等人) 公开的织物软化剂组合物中优选的软化剂是二酯化长链脂肪酸季铵化合物。

单硬脂酸甘油酯 (GMS) 是用于上述酯化季铵盐软化剂 (常被称为 ester quat) 中的一种已知的乳化剂。美国专利 5066414 (Chang) 描述的织物软化组合物中含有酯化季铵盐, 该酯化季铵盐是二牛油基二甲基氯化铵 (DTDMAC) 的单或二酯变体与单硬脂酸甘油酯和选自 C_8-C_{18} 直链脂肪醇与 1 至约 10mol 环氧乙烷的缩聚产物的直链烷氧基化醇共用。

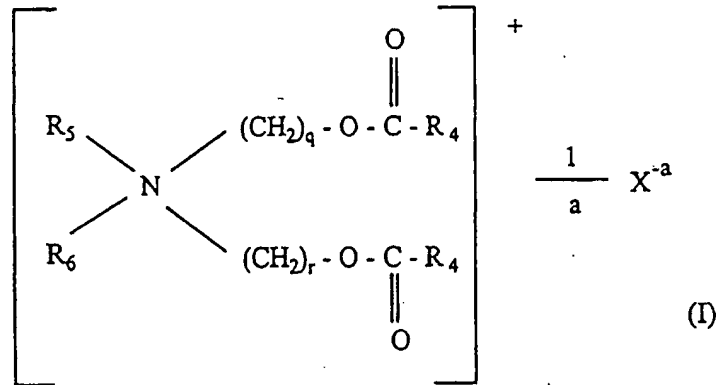
美国专利 5545350 (Baker 等人) 中述及的织物软化剂组合物中含有二酯季铵化合物, 其中还任选地含有非离子软化剂 (如脱水山梨醇酯) 作为附加软化剂。在 13 栏 22-24 行中, 专利权人指出 “HLB 值低的单硬脂酸甘油酯对组合物的稳定性产生不利影响”。此外, 在第 14 栏 65-67 行中, 专利权人述及 “本发明的组合物基本不含单硬脂酸甘油酯 (GMS)”。这是因为 GMS 的低 HLB 值会导致该专利的组合物出现相分离和/或稳定性问题。

尽管现有技术所公开的内容涉及二酯季铵化合物软化剂与辅助软化剂的混合物, 但仍需既改进二酯季铵盐软化组合物软化性又不会对产品的稳定性和粘度产生不利影响。

本发明概述

本发明提供了一种稳定的、可倾倒的、水可分散的织物软化剂组合物, 其中含有:

(a) 约 1% (重量) - 约 25% (重量) 的织物软化组分 (A) 和 (B) 的混合物, 其中 (A) 是式 (I) 所示的可生物降解的脂肪酯季铵盐化合物:



其中 R_4 彼此独立地为含 8 - 22 个碳原子的脂族烃基,

R_5 是 $(\text{CH}_2)_s\text{-R}_7$, 其中 R_7 是含 8 - 22 个碳原子的烷氧羰基, 苄基、苯基, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -烷基取代的苯基, OH 或 H; R_6 是 $(\text{CH}_2)_t\text{R}_8$, 其中 R_8 是苄基、苯基, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -烷基取代的苯基, OH 或 H; q, r, s 和 t 彼此独立地为 1 - 3 的数; x 是离子化合价为 a 的阴离子; (B) 是单硬脂酸甘油酯;

(b) 有效量的乳化剂, 其中含有亲水亲油平衡 (HLB) 值约大于 7.5 的脂肪醇乙氧基化非离子表面活性剂, 该亲水亲油平衡值是经 Davies Group 数字法测定出的; 以及

(c) 含水溶剂, 所述的织物软化剂组合物不含无机酸和有机酸。

本发明还提供了一种织物软化方法, 其中是通过将软化有效量的本发明的织物软化剂组合物与织物相接触; 一般及优选在自动洗衣机的漂洗过程中采用该方法。

本发明是基于发现如本发明所述单硬脂酸甘油酯 (GMS) 能作为辅助软化剂有效地与二酯季铵盐化合物共用, 不会对粘度和整个产品稳定性产生不利影响, 条件是本发明所选用的乳化剂的 HLB 值大于 7.5。本发明中采用 Davies group 数值 (参见第二届表面活性国际会议论文集, Butterworths, London (1957)) 来计算 HLB 值。根据该计算方法, HLB 值为 7 表示表面活性剂对水相和对油相具有相同的

亲和力。规定负值表示分子中的亲油基团，正值表示亲水基团。计算给定表面活性剂的 HLB 时是在 7 上加代表亲水基团的正值，以及扣除代表亲油基团的负值。

例如，在本发明组合物中用作乳化剂的脂肪醇乙氧基化非离子表面活性剂的分子中各基团的 Davies group 数值如下：

基团	数值
-CH ₂ -	-0.475
-CH ₃ -	-0.475
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	+0.33
-O-	+1.3

通过说明，按下述方法计算适用于本发明的非离子表面活性剂乳化剂 C₁₃-C₁₅ EO 20:1 的 HLB 值。该非离子表面活性剂是平均含 13 - 15 个碳原子的脂肪醇，其中每 mol 醇经 20mol 环氧乙烷乙氧基化。

为了简化，认为烷基链的平均链长为 C₁₄。因此所得分子含有以下基团：

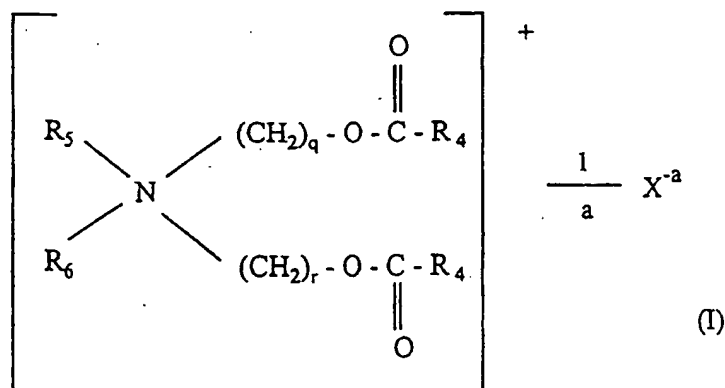
1CH₃-; 13-CH₂-; 1-O-; 和 20-(CH₂-CH₂-O)-

根据上述内容，如下计算 HLB:

$$\text{HLB} = 7 + [1 \times (-0.475)] + [13 \times (-0.475)] + [1 \times (1.3)] + [20 \times (0.33)] \text{HLB} = 8.25$$

本发明详细说明

本发明中主要的软化化合物是如下式所示的脂肪酯季铵化合物：

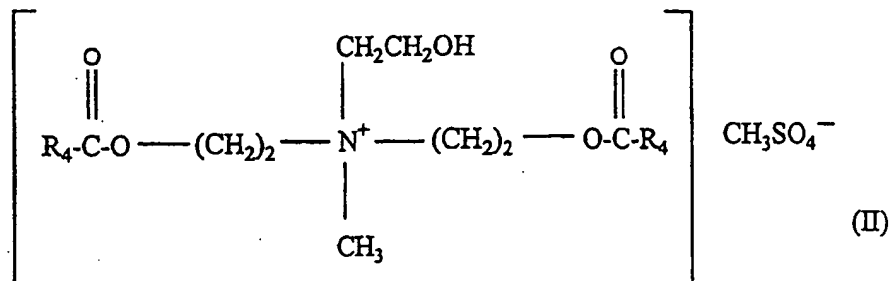


各 R_4 彼此独立地为含 8-22 个碳原子、优选 14-18 个碳原子的脂族烃基。 R_5 是 $(CH_2)_s-R_7$ ，视 R_7 的情况，其可以是长链烷基酯基团 (R_7 =含 8-22 个碳原子的烷氧羰基)，此时式 (I) 化合物是三酯季铵化合物。 R_6 是上述的 $(CH_2)_tR_8$ 。

优选脂肪酯季铵化合物是二酯化合物，即 R_7 为苄基、苯基，经 (C_1-C_4) -烷基取代的苯基，羟基 (OH) 或氢 (H)。最优选 R_7 为 OH 或 H，特别优选是 OH，例如 R_5 是羟乙基。

q ， r 和 s 彼此独立地为 1-3 的数。

x 是具有离子化合价为 a 的反离子，如 Cl^- ， Br^- ， $CH_3OSO_3^-$ ， $CH_3CH_2OSO_3^-$ 等。例如，式 (II) 所示的二酯季铵盐就可以是以下通式化合物之一：



其中 R_4 例如可以衍生自硬质或软质牛油、椰油，可以是硬脂基、油基等。这类化合物是可商购的，例如是购自花王公司 (日本) 的 Tetranyl AT-75，该产品是二牛油酯三乙醇胺季铵硫酸甲酯。Tetranyl AT-75 由约 25% 硬质牛油和约 75% 的软质牛油的混合物构成。因此该产品约含 34% 不饱和烷基链。另一实例是购自 High Point 化学公司的 Hipochem X-89107；其是 Tetranyl AT-75 的类似物，其中约含 100% 饱和牛油基。但式 (III) 的季铵盐酯化合物可含有约 5% - 75% 的不饱和 (长链) 烷基。

单硬脂酸甘油酯 (GMS) 是与上述脂肪酯季铵化合物软化剂共用的辅助软化剂。组合物中脂肪酯季铵盐的用量一般约占组合物的 1-20% (重量)；优选约为 1-12% (重量)；最优选约为 2-10% (重量)。组合物中 GMS 的用量可约为 0.1-8% (重量)；优选约为 0.5

- 8% (重量), 最优选约为 0.5-5% (重量)。

适用于本发明织物软化组合物的乳化剂要求能稳定该组合物, 并且应能防止相分离和/或防止在至少数月内或较大温度变化范围内出现粘度不稳定, 其中该组合物还可能因不含该乳化剂而含 GMS 导致不稳定。适用于本发明的脂肪醇乙氧基化物相应于高级脂肪醇的环氧乙烷缩合产物, 其中高级脂肪醇约含 9-15 个碳原子, 环氧乙烷基团的数目约为 10-30/mol。在适用于此的优选脂肪醇乙氧基化物中, 烷基链长约为 13-15 个碳原子, 亚乙基的数目约为 15-20/mol。特别优选适用于本发明的是由 ICI Chemicals 出品的 Synperonic A20, 该非离子表面活性剂是乙氧基化 C_{13} - C_{15} 脂肪醇, 其中每 mol 醇含 20mol 环氧乙烷, 该产品的 HLB 为 8.25。

非离子脂肪醇乙氧基化物的 HLB 一般约为 7.5-10, 优选 HLB 约为 8-9。它们以足量应用于本发明组合物中, 用于乳化, 其用量一般占组合物的约 1-5% (重量)。

本发明的组合物是含水分散体形式, 其中织物软化剂化合物以细分形式稳定地分散于水相中。分散颗粒的平均颗粒尺寸一般低于约 25 微米 (μm), 优选低于 20 微米, 特别优选不高于 10 微米, 其应是在软化性和稳定性方面均适用的, 从而颗粒尺寸能在实际应用、特别是在自动洗衣机的漂洗过程中应用时保持。

分散体的水相中主要是水, 通常是去离子水或蒸馏水。可采用少量 (例如至多约 5% (重量)) 助溶剂用于调节粘度。所用的助溶剂一般是低级单羟基醇或多羟基醇, 其在组合物中的用量一般至多约为 5% (重量)。优选的醇和含水溶剂是含 2-4 个碳原子的醇, 例如乙醇、丙醇、异丙醇和丙二醇, 或者乙二醇。特别优选异丙醇 (2-丙醇)。但助溶剂并不是必需的, 并且一般不用。

本发明的组合物中含有用于降低分散体粘度的电解质。碱金属或碱土金属的无机酸盐一般均可用作电解质。出于对实用性、溶解性和低毒性的考虑, 优选采用氯化钠、氯化钙、氯化镁、硫酸镁和类似的碱金属和碱土金属盐, 特别优选采用氯化钙。应对电解质的

用量进行选择，以确保组合物不会形成凝胶。电解质盐的用量约为 0.05 - 2.0% (重量)、优选 0.1 - 1.5% (重量)、特别优选 0.25 - 1.4% (重量) 时能有效防止凝胶产生。

配制本发明的织物软化剂组合物时应不采用无机酸和有机酸，因为这些酸性成分的加入会对组合物所需的流变学特性和/或稳定性产生不利影响。

可加入少量常用于织物软化剂组合物中的任选成分，用于增进本发明液体织物软化剂组合物的外观或性能。这类组分中常用的包括：着色剂，例如染料或颜料，流变学改性剂，护色剂，去污剂，防腐剂，杀菌剂和香精，但并非仅限于此。

无论最终产品是浓缩或稀释形式的，均应是在最终应用时易于倾倒的。因此通常最终产品的粘度(对于刚制备的试样)应不超过约 400 厘泊，优选不超过 300 厘泊，但也不应太低，例如不应低于约 50 厘泊。优选本发明浓缩产品的粘度为 120 - 300 厘泊。在本发明中，除非特别指出，所用粘度均是在 25℃ (22 - 26℃) 下采用 Brookfield RVTD 数字粘度计、2 号转子在转速为 50rpm 条件下测定出的。

实施例 1

以下所述的是本发明组合物 (组合物 D) 的制备方法。

组合物 D

<u>组分</u>	<u>重量百分比</u>
二牛油酯三乙醇胺季铵盐硫酸甲酯	7.33
单硬脂酸甘油酯	1.38
C ₁₃ -C ₁₅ 醇:环氧乙烷 20:1	0.6
Dequest 2000 ⁽¹⁾	0.1
染料	0.002
氯化钙	0.05 - 0.5 (视粘度需要而定)
香精	0.2 - 0.8
水	余量

(1) 由 Monsanto 化学公司销售的磷酸酯螯合剂

将水加热至 60℃，然后将染料、Dequest 螯合剂和非离子乳化剂溶解在热水中，制成第一部分。

在第二个容器中将二酯季铵盐软化剂和单硬脂酸甘油酯熔化，在 60℃ 下用混合器混合。经搅拌将所得的均匀共混物分散于上述第一部分中。持续混合约 10 分钟，直至形成均质乳液。持续搅拌下将所得的乳液冷却至 25℃。

在冷却的乳液中搅拌加入香精。通过加入氯化钙将该软化剂的粘度调节至 100-200 厘泊之间。

实施例 2

为说明同现有技术中与季铵盐软化剂共用的乳化剂相比采用本发明的乳化剂在产品稳定性方面的显著作用，进行了以下老化试验。

由实施例 1 中所述的二酯季铵盐制备三种软化剂组合物，分别称为组合物 A、B 和 C。

表 1			
	组合物 A	组合物 B	组合物 C
二酯季铵盐	7.33	7.33	7.33
GMS	1.38	1.38	1.38
香精	0.2-0.8	0.2-0.8	0.2-0.8
Synperonic A20	0.60		
C16-18 19EO		0.60	
C12-15 3EO			0.60
着色剂	0.0018	0.0018	0.0018
防腐剂	0.2	0.2	0.2
水	加至 100	加至 100	加至 100

组合物 A 是本发明组合物，其中含有 Synperonic A20 作为乳化剂；组合物 B 是含有 C₁₆-C₁₈ 脂肪醇与 19mol 环氧乙烷的脂肪醇乙氧基化物作为乳化剂的对照组合物，该乳化剂的 HLB 值为 6.5。组合物

C 是含有 C_{12} - C_{13} 脂肪醇与 3mol 环氧乙烷的脂肪醇乙氧基化物作为乳化剂的对照组合物，该乳化剂的 HLB 值为 1.81。

按如上所述制备三种组合物，分别在制备后；1 天后；和 6 周后，在温度为 4℃；室温；35℃；和 43℃ 下测定粘度。结果见表 2。

表 2			
作为乳化剂 HLB 函数的软化剂组合物的老化粘度数据			
	组合物 A	组合物 B	组合物 C
乳化剂的 HLB	8.25	6.5	1.81
刚制备后	84 厘泊	107 厘泊	>800
1 天	116	164	>800
6 周后			
4℃	176	240	>800
室温	133	178	>800
35℃	165	248	>800
43℃	250	436	>800

如表 2 所述，仅本发明的组合物 A 仍能保持稳定，在 43℃ 下，经 6 周老化，粘度低于 300 厘泊。组合物 B 和 C 均因不稳定而不适用于。

实施例 3

为说明乳化剂的 HLB 对如实施例 2 中表 1 所示的二酯季铵盐和 GMS 组合物的稳定性方面的显著作用，制备了 6 种组合物，不同之处仅在于选用了不同的乳化剂。在 35℃ 下经 6 周老化。

用于 6 种被测组合物的乳化剂分别列于下表 3 中，其中列出了其 HLB 值，以及经老化试验后所得的组合物的稳定性。

表 3		
作为乳化剂 HLB(Davies)的函数的软化剂组合物的老化稳定性		
乳化剂	HLB	老化结果
$C_{13}-C_{15}$ 20EO	8.25	令人满意的稳定性
$C_{13}-C_{15}$ 25EO	9.9	满意
$C_{16}-C_{18}$ 30EO	9.7	满意
$C_{16}-C_{18}$ 15EO	4.7	粘度不稳定
C_{10} EO 15:1	8.5	满意
C_{10} EO 5:1	4.2	粘度不稳定